

## New sulphated hydroxy-mixed ether surfactant - obtd. by sulphonating opt. ethoxylated diol-bis-hydroxyalkyl ether then neutralising, used e.g. in detergents

Patent Number : DE4321022

International patents classification : C07C-303/24 A61K-007/075 A61K-007/50 B01F-017/04 C07C-305/10 C11D-001/29

**Abstract :**

DE4321022 A New sulphated hydroxy-mixed ether cpds. (I) are prep'd. by reacting an opt. oxyethylenated alkanediol bis-(hydroxyalkyl) ether cpd. of formula (II) with a sulphonating agent (III) then neutralising with base: HO-CHR<sub>1</sub>CH<sub>2</sub>O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>y</sub>-OCH<sub>2</sub>CHR<sub>2</sub>-OH (II) R<sub>1</sub>,R<sub>2</sub> = 6-16C (pref. 8-10C) alkyl; x,y = 0-10; n = 2-4. The prepn. process is claimed, as well as the prod.

USE - (I) are bifunctional surfactant having two symmetrical functional gps. at either end of a linear molecule, designated "bolatensides". Use of (I) is claimed for prepn. of washing, rinsing, cleaning, hair-care and body care compsns.. The compsns. typically contain 1-50 (pref. 5-30) wt.% (I). (I) have e.g. wetting and emulsifying activity.

ADVANTAGE - (I) have high water solubility and good foaming, wetting and washing properties. (Dwg.0/0)

**Publication data :**

Patent Family : DE4321022 A1 19950105 DW1995-06 C07C-303/24 5p \* AP: 1993DE-4321022 19930624

Priority n° : 1993DE-4321022 19930624

Covered countries : 1

Publications count : 1

**Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA

Inventor(s) : GRUBER B; WANGEMANN F

**Accession codes :**

Accession N° : 1995-037121 [06]  
Sec. Acc. n° CPI : C1995-016671

**Derwent codes :**

Manual code : CPI: A12-W12C D08-B03  
D08-B04 D08-B09 D08-B09A D11-A02B2  
E10-A09A  
Derwent Classes : A25 A96 A97 D15 D21  
D25 E17

**Update codes :**

Basic update code : 1995-06



(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

# Offenlegungsschrift

(10) DE 43 21 022 A 1

(51) Int. Cl. 6:  
**C 07 C 303/24**

C 07 C 305/10  
C 11 D 1/29  
B 01 F 17/04  
A 61 K 7/50  
A 61 K 7/075  
// C07C 43/11,43/13

**DE 43 21 022 A 1**

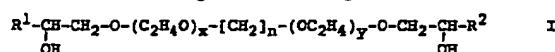
(21) Aktenzeichen: P 43 21 022.8  
(22) Anmeldetag: 24. 6. 93  
(43) Offenlegungstag: 5. 1. 95

(71) Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:  
Wangemann, Frank, Dr., 42697 Solingen, DE; Gruber, Bert, Dr., 50181 Bedburg, DE

(54) Sulfatierte Hydroxymischether

(57) Sulfatierte Hydroxymischether, die man dadurch erhält, daß man Verbindungen mit der allgemeinen Formel I



in der  
R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für einen Alkyrest mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen,  
x und y für 0 oder Zahlen von 1 bis 10, und  
n für 2, 3 oder 4,  
stehen, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein  
können;  
mit Sulfiermitteln umgesetzt und anschließend mit Basen  
neutralisiert, eignen sich zur Herstellung von oberflächenakti-  
ven Mitteln.

**DE 43 21 022 A 1**

## Beschreibung

## Gebiet der Erfindung

5 Die Erfindung betrifft neuartige sulfatierte Hydroxymischether, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, bei dem man Hydroxymischether sulfatiert und neutralisiert sowie die Verwendung dieser Produkte zur Herstellung oberflächenaktiver Mittel.

## 10 Stand der Technik

Hydroxymischether, z. B. Hydroxyalkylpolyethylen- beziehungsweise Hydroxyalkylpolypropylenglykolether, sind bekannte Verbindungen. In der DE-OS 33 45 349 werden z. B. Hydroxymischether beschrieben, die als schaumdrückende Zusätze für schaumarme Reinigungsmittel verwendet werden.

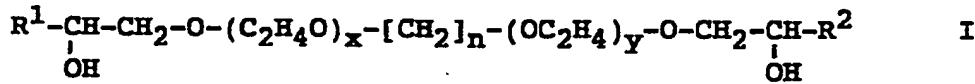
15 In der DE-OS 37 23 354 wird beschrieben, daß die Löslichkeit und die Eignung der Hydroxymischether als Netzmittel und Waschmittelrohstoffe mit geringer Schaumeignung dadurch verändert werden kann, daß die Hydroxymischether sulfatiert werden. Bei der Sulfatierung lagert sich  $\text{SO}_3$  an die OH-Gruppe an und man erhält im Endprodukt die stark hydrophile Gruppe  $-\text{OSO}_3\text{M}$ , worin M z. B. Na sein kann. Es werden monofunktionelle oberflächenaktive Substanzen erhalten.

20 Die Herstellung von bifunktionellen oberflächenaktiven Substanzen wird z. B. von Zhu, Masoyaita und Okahara [JAOCs 67, 459 (1990)] beschrieben, worin ausgehend von Glycoldiglycidylethern und Alkoholen, 1,ω-Bis(alkyloxymethyl)glykole erhalten werden, die mit Chlorsulfonsäure zu den entsprechenden Bis-Sulfaten umgesetzt werden. Die resultierenden Produkte werden zwar als gut wasserlöslich beschrieben, auch weisen sie eine hohe Oberflächenaktivität und gute Kalkseifendispersierung auf, aber aufgrund ihrer verzweigten Molekülstruktur können sie im allgemeinen eher als normale Tenside mit einer hydrophoben und einer funktionellen Gruppe beurteilt werden.

25 Die Aufgabe der Erfindung bestand somit darin, neue oberflächenaktive Verbindungen zur Verfügung zu stellen, die zwei funktionelle Gruppen im Molekül besitzen, also solche, bei denen die beiden funktionellen Gruppen im Molekül derart verteilt sind, daß sie sich praktisch an den Molekülenden befinden, d. h. sogenannte "Bolatenside" herzustellen.

## Beschreibung der Erfindung

30 Gegenstand der Erfindung sind sulfatierte Hydroxymischether, die man dadurch erhält, daß man Verbindungen mit der allgemeinen Formel I



40

in der

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für Alkylreste mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen,

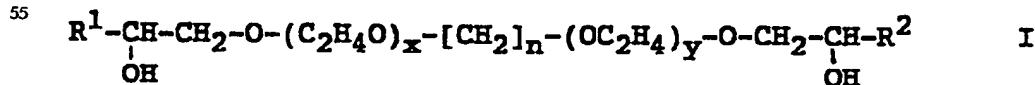
x und y für 0 oder Zahlen von 1 bis 10,

45 n für 2, 3 oder 4,

stehen, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein können, mit Sulfiermitteln umgesetzt und anschließend mit Basen neutralisiert.

Es wurde überraschender Weise gefunden, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen nicht nur über eine ausgezeichnete Wasserlöslichkeit verfügen, sondern auch vorteilhafte Schaum-, Netz- und Wascheigenschaften aufweisen. Aufgrund ihrer linearen Molekülstruktur mit zwei symmetrisch verteilten funktionellen Gruppen, können diese Verbindungen als "Bolatenside" bezeichnet werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung sulfatierten Hydroxymischether, bei dem man Hydroxymischether mit der Formel (I)



55 60 in der

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für Alkylreste mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen,

x und y für 0 oder Zahlen von 1 bis 10,

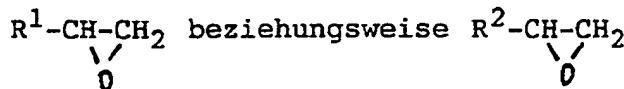
n für 2, 3 oder 4,

stehen, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein können, mit Sulfiermitteln umgesetzt und anschließend mit Basen neutralisiert.

65 Hydroxymischether stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Ein Verfahren zu ihrer Herstellung besteht beispielsweise darin, daß man ein Äquivalent Alkyenglykol und zwei Äquivalente Á-Epoxid in Gegenwart einer Base umsetzt. Um

ethoxylierte Hydroxymischether zu erhalten, setzt man zunächst ein Äquivalent Alkylenglykol und mindestens ein Äquivalent Ethylenoxid in an sich bekannter Weise um und bringt dieses Produkt anschließend mit zwei Äquivalenten Á-Epoxid in Gegenwart einer Base zur Reaktion.

Die zur Herstellung der Hydroxymischether verwendeten Alkylenglykole können 2 bis 4 Kohlenstoffatomen aufweisen; vorzugsweise wird Ethylenoxid eingesetzt. Als alpha-Enoxide mit der Formel



werden solche eingesetzt, in denen  $R^1$  und  $R^2$  Alkylreste mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen darstellen. Für die erfindungsgemäßen Verbindungen kommen als Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, N-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl und n-Hexadecyl in Frage. Aus anwendungstechnischen Gründen stellen  $R^1$  und  $R^2$  bevorzugt Alkylreste mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen dar.

Das Löslichkeitsverhalten der Produktverbindungen kann weiter variiert werden, wenn als Ausgangsverbindungen ethoxylierte Hydroxymischether eingesetzt werden, d. h. Verbindungen mit der Formel I, in denen x und y eine Zahl von 1 bis 10 sind. Ethoxylierte Verbindungen, in denen x und y für Zahlen von 2 bis 7 stehen, sind aus anwendungstechnischen Gründen bevorzugt.

Die Sulfatierung der Hydroxymischether kann in der für Fettsäureniedrigalkylester bekannten Weise [J. Falbe (ed.), "Surfactants in consumer products", Springer Verlag, Berlin — Heidelberg, 1987, S. 61] erfolgen, wobei Reaktoren, die nach dem Fallfilmprinzip arbeiten, bevorzugt sind. Als Sulfiermittel kommen Chlorsulfinsäure und insbesondere gasförmiges Schwefeltrioxid in Betracht. Letzteres wird üblicherweise mit einem inertem Gas, vorzugsweise Luft oder Stickstoff verdünnt und in Form eines Gasgemisches, welches das Sulfieragens in einer Konzentration von 1 bis 8, insbesondere 2 bis 5 Vol.-% enthält, eingesetzt.

Das molare Einsatzverhältnis von Hydroxymischether zu Sulfiermittel kann 1 : 0,95 bis 1 : 2,5 und vorzugsweise 1 : 1,1 bis 1 : 2,3 betragen. Üblicherweise wird die Sulfatierung bei Temperaturen von 50 bis 98°C durchgeführt. Im Hinblick auf die Viskosität der Einsatzstoffe einerseits und die Farbqualität der resultierenden Sulfaturungsprodukte andererseits, hat sich ein Temperaturbereich von 70 bis 85°C als optimal erwiesen.

Die bei der Sulfatierung anfallenden sauren Sulfierprodukte werden in wäßrige Basen eingerührt, neutralisiert und auf einen pH-Wert von 7,5 bis 8,5 eingestellt. Als Basen für die Neutralisation kommen Alkalimetallhydroxide wie Natrium-, Kalium- und Lithiumhydroxid, Erdalkalimetallocide und -hydroxide wie Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxid, Calciumoxid und Calciumhydroxid, Ammoniak, Mono-, Di- und Tri-C<sub>2</sub>—4-Alkanolamine, beispielsweise Mono-, Di- und Triethanolamin sowie primäre, sekundäre oder tertiäre C<sub>1</sub>—4-Alkylamine in Betracht. Die Neutralisationsbasen gelangen dabei vorzugsweise in Form 5 bis 55 gew.-%iger wäßriger Lösungen zum Einsatz, wobei 5 bis 25 gew.-%ige wäßrige Natriumhydroxidlösungen bevorzugt sind.

Die Sulfatierungsprodukte können nach Neutralisation in an sich bekannter Weise durch Zusatz von Wasserstoffperoxid- oder Natriumhypochloritlösung gebleicht werden. Dabei werden, bezogen auf den Feststoffgehalt in der Lösung der Sulfatierungsprodukte, 0,2 bis 2 Gew.-% Wasserstoffperoxid, berechnet als 100%ige Substanz, oder entsprechende Mengen Natriumhypochlorit eingesetzt. Der pH-Wert der Lösungen kann unter Verwendung geeigneter Puffermittel, z. B. mit Natriumphosphat oder Citronensäure konstant gehalten werden. Zur Stabilisierung gegen Bakterienbefall empfiehlt sich ferner eine Konservierung, z. B. mit Formaldehydlösung, p-Hydroxybenzoat, Sorbinsäure oder anderen bekannten Konservierungsstoffen.

#### Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen sulfatierten Hydroxymischether weisen grenzflächenaktive Eigenschaften auf. Sie fördern beispielsweise die Benetzung fester Oberflächen und die Emulgierung von ansonsten nicht miteinander mischbaren Phasen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher ihre Verwendung zur Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln sowie Mitteln zur Haar- und Körperpflege, in denen sie in Mengen von 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% — bezogen auf die Mittel — enthalten sein können.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

#### Beispiele

##### I. Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Hydroxymischether

In einem Reaktionsgefäß mit Röhreinrichtung und Wasserabscheider werden 1 mol Alkylenglykol oder Oligoethylenglykol und 2 mol alpha-Epoxid und 0,2 Gew.-% — bezogen auf die Menge des Epoxids — Alkalihydroxid als Katalysator vorgelegt und unter Stickstoffeinleitung und Röhren solange auf 170°C erhitzt, bis kein Wasser mehr abgeschieden wird (ca. 30 min.). Die Hydroxymischether werden in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten.

## II. Herstellung der Ausgangsverbindungen

## Herstellungsbeispiel 1

- 5 In einem Reaktionsgefäß mit Rühreinrichtung und Wasserabscheider wurden 31 g Ethylen glykol (0,5 mol), 184,3 g alpha-C<sub>12</sub>-Epoxid und 0,37 g Kaliumhydroxid als Katalysator vorgelegt und unter Stickstoffeinleitung und Röhren solange auf 170°C erhitzt, bis kein Wasser mehr abgeschieden wurde (ca. 30 min.).

## Herstellungsbeispiel 2

- 10 In einem Reaktionsgefäß mit Rühreinrichtung und Wasserabscheider wurden 31 g Ethylen glykol (0,5 mol) und 156,2 g alpha-C<sub>10</sub>-Epoxid und 0,31 g Kaliumhydroxid als Katalysator vorgelegt und unter Stickstoffeinleitung und Röhren solange auf 170°C erhitzt, bis kein Wasser mehr abgeschieden wurde (ca. 30 min.).

## 15 III. Herstellungsbeispiele

## Allgemeine Vorschrift zur Sulfatierung der Hydroxymischether

In einem 1-l-Sulfierreaktor mit Mantelkühlung und Gaseinleitungsrohr werden jeweils 1 Mol Hydroxymischether bei Temperaturen von 70 bis 75°C mit 2,1 bis 2,3 Mol Schwefeltrioxid umgesetzt. Das 503 wurde durch Erhitzen aus einer entsprechenden Menge 65 gew.-%igen Oleums ausgetrieben, mit Stickstoff auf eine Konzentration von 5 Vol.-% verdünnt und innerhalb von 50 Min. in das Ausgangsprodukt eingeleitet. Das rohe Sulfierprodukt wurde anschließend mit wässriger 25 gew.-%iger Natriumhydroxidlösung neutralisiert. Im Anschluß wurde der pH-Wert der Lösungen durch Zugabe wässriger Salzsäure auf 7,5 eingestellt und die Lösungen durch Zusatz von 1 Gew.-% Citronensäure — bezogen auf den Feststoffgehalt der Lösungen — gepuffert und gegen antimikrobiellen Befall stabilisiert.

Der Anionentensidgehalt (WAS) und die unsulfurierten Anteile (US) wurden nach den DGF-Einheitsmethoden, Stuttgart, 1950—1984, H-III-10 bzw. G-II-6b ermittelt. Der Sulfatgehalt wurde als Natriumsulfat berechnet, die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgte nach der Fischer-Methode.

## 30 Beispiel 1

151,6 g eines Ethylen glykol-di-alpha-C<sub>12</sub>-Epoxid-Hydroxymischethers (0,35 mol) wurden mit 58,8 g 503, freigesetzt aus 90,4 g Oleum (0,735 mol, E : SO<sub>3</sub> = 1 : 2,1, 5%ig in Stickstoff) bei 70—75°C umgesetzt.

35 Nach Neutralisation erhielt man 453,5 g Paste mit folgenden Analysendaten:

Trockenrückstand 45,6 Gew.-%  
WAS (TR-US-Salz) 29,9 Gew.-%  
US 8,5 Gew.-%  
40 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 7,2 Gew.-%

## Beispiel 2

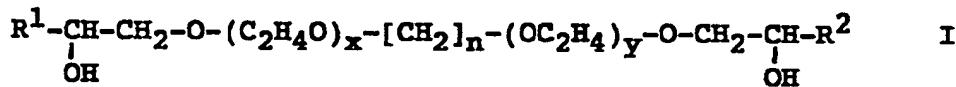
152,6 g eines Ethylen glykol-di-alpha-C<sub>12</sub>-Epoxid-Hydroxymischethers (0,35 mol) wurden mit 64,3 g SO<sub>3</sub>, freigesetzt aus 99 g Oleum (0,805 mol, E : SO<sub>3</sub> = 1 : 2,3, 5%ig in Stickstoff) bei 70—75°C umgesetzt.

Nach Neutralisation erhielt man 513,7 g Paste mit folgenden Analysendaten:

Trockenrückstand 38,7 Gew.-%  
WAS (TR-US-Salz) 27,6 Gew.-%  
50 US 5,9 Gew.-%  
Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5,2 Gew.-%.

## Patentansprüche

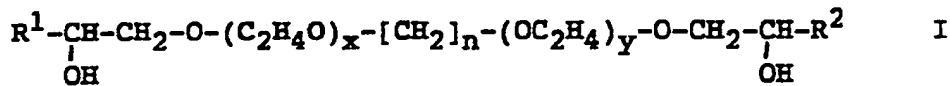
- 55 1. Sulfatierte Hydroxymischether, dadurch erhältlich, daß man Verbindungen mit der allgemeinen Formel I



- 60 in der  
R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen,  
x und y für 0 oder Zahlen von 1 bis 10, und n für 2,3 oder 4,  
65 stehen, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein können, mit Sulfiermitteln umgesetzt und anschließend mit Basen neutralisiert.  
2. Sulfatierte Hydroxymischether nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für Alkylreste mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen stehen.

3. Sulfatierte Hydroxymischether nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für Alkylreste mit 8 Kohlenstoffatomen, x und y jeweils für 0, n für 2 und M für Na stehen.  
 4. Verfahren zur Herstellung sulfatierter Hydroxymischether, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen mit der allgemeinen Formel I

5



10

in der

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen, x und y für 0 oder Zahlen von 1 bis 10, und n für 2, 3 oder 4, stehen, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein können, mit Sulfiermitteln umgesetzt und anschließend mit Basen neutralisiert.

15

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Sulfiermittel Chlorsulfonsäure oder gasförmiges Schwefeltrioxid einsetzt.

16

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxymischether und die Sulfiermittel im molaren Verhältnis von 1 : 0,95 bis 1 : 2,5 einsetzt.

17

7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sulfatierung bei Temperaturen von 50 bis 98°C durchführt.

18

8. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Neutralisation mit 5 bis 55 gew.-%igen wäßrigen Basen aus der von Alkalimetallhydroxiden, Erdalkalimetallociden und -hydroxiden, Ammoniak, Mono-, Di- und Tri-C<sub>2</sub>-4-Alkanolaminen sowie primären, sekundären und tertiären C<sub>1</sub>-4-Alkylaminen gebildeten Gruppe durchführt.

19

9. Verwendung der sulfatierten Hydroxymischether nach Anspruch 1, zur Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln sowie Mitteln zur Haar- und Körperpflege.

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

31

32

33

34

35

36

37

38

39

40

41

42

43

44

45

46

47

48

49

50

51

52

53

54

55

56

57

58

59

60

61

62

63

64

65

- Leers it -